

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08301934 A**(43) Date of publication of application: **19 . 11 . 96**

(51) Int. Cl.

C08F 10/06
C08F210/16
C08L 23/10
C08L 23/14

(21) Application number: **07106542**(22) Date of filing: **28 . 04 . 95**(71) Applicant: **SHOWA DENKO KK**

(72) Inventor: **ISHIGAKI SATOSHI**
SUZUKI MINORU
INASAWA SHINTARO
FUTAKI KAZUMI

(54) OLEFIN COPOLYMER ELASTOMER AND ITS COMPOSITION

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain an olefin copolymer elastomer having improved strengths by polymerizing propylene, ethylene and other α -olefins in a specified weight ratio so as to have a strength at break, a 100% elongation and a propylene content satisfying a specified relationship among them and also have a specified molecular weight distribution.

CONSTITUTION: Propylene, ethylene and a 4-10C α -olefin such as *i*-butene are fed into a reactor together with a solvent such as toluene and agitated. A catalyst system comprising ethylenebis(indenyl)zirconium

chloride, triethylammonium tetraphenylborate and triethylaluminum, etc., are added to the reaction mixture under agitation and the entire mixture is subjected to a polymerization reaction at -20 to 100°C. After the reaction, the product is withdrawn from the reactor to obtain an olefin copolymer elastomer comprising 60-93wt.% propylene, 0-40wt.% ethylene and 0-40wt.% 4-10C α -olefin, satisfying the relationship: $TB / \{M_{100} \times (FP/100)^{1/2}\} \geq 2.5$ (wherein TB is the strength at break (kg/cm²), M_{100} is the stress at 100% elongation (kg/cm²), and FP is the propylene content (wt.%), and having a molecular weight distribution M_w/M_n of 4.0 or below.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-301934

(43) 公開日 平成8年(1996)11月19日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 10/06	M J F		C 0 8 F 10/06	M J F
210/16	M J M		210/16	M J M
C 0 8 L 23/10	L C D		C 0 8 L 23/10	L C D
23/14			23/14	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願平7-106542	(71) 出願人	000002004 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
(22) 出願日	平成7年(1995)4月28日	(72) 発明者	石垣 聡 大分県大分市大字中の洲2番地 昭和電工株式会社大分研究所内
		(72) 発明者	鈴木 積 大分県大分市大字中の洲2番地 昭和電工株式会社大分研究所内
		(72) 発明者	稲沢 伸太郎 大分県大分市大字中の洲2番地 昭和電工株式会社大分研究所内
		(74) 代理人	弁理士 矢口 平

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィン系共重合体エラストマーおよびその組成物

(57) 【要約】

一と同様な分野で使用できる。

【構成】 60～93重量%のプロピレン、0～40重量%のエチレンおよび0～40重量%の炭素数4～20のα-オレフィンからなり（ただしエチレンとα-オレフィンの重量%の合計は40～70重量%である）、

a) 破断強度 T_b (kg/cm²)、100%伸長時における応力 M_{100} (kg/cm²) およびプロピレン含有量 F_p (重量%) が下記の関係を満たし、

$$T_b / \{M_{100} \times (F_p / 100)^{1/2}\} \geq 2.5$$

b) ゲルパーミエーションクロマトグラフィにより測定した分子量分布 M_w/M_n が4.0以下の範囲であることを特徴とするオレフィン系共重合体エラストマーおよびそのポリプロピレン系樹脂との組成物。

【効果】 本発明のオレフィン系共重合体エラストマーは特定の性質を付与されているため、加硫を行わなくとも強度に優れ、低い永久伸びを示し、透明性にも優れている。さらに本発明のオレフィン系共重合体エラストマーはポリプロピレン系樹脂を配合することにより、良好な強度、永久伸び、透明性を維持したまま耐熱性に優れた組成物を与え、このものは従来の熱可塑性エラストマ

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 60～93重量%のプロピレン、0～40重量%のエチレンおよび0～40重量%の炭素数4～20の α -オレフィンからなり（ただしエチレンと α -オレフィンの重量%の合計は40～70重量%である）、

a) 破断強度 T_b (kg/cm^2)、100%伸長時における応力 M_{100} (kg/cm^2) およびプロピレン含有量 F_p (重量%) が下記の関係を満たし、かつ $T_b / \{M_{100} \times (F_p / 100)^{1/2}\} \geq 2.5$

b) ゲルパーミエーションクロマトグラフィにより測定した分子量分布 M_w/M_n が4.0以下の範囲であることを特徴とするオレフィン系共重合体エラストマー。

【請求項2】 60～93重量%のプロピレンと40～70重量%のエチレンからなり、

c) 下式で定義されるCSDの値が3.0以下であり、 $CSD = [(0.5A\delta\delta + 0.25A\gamma\delta + 0.5A\beta\delta) \times A\alpha\alpha] / [0.5(A\alpha\gamma + A\alpha\delta)]^2$

d) ^{13}C -NMRスペクトルにおいて隣接する2つの3級炭素原子間の2種のメチレン基に由来するシグナル $S_{\alpha\beta}$ および $S_{\alpha\alpha}$ の強度比 $A_{\alpha\beta}/A_{\alpha\alpha}$ が0.5以下である請求項1記載のオレフィン系共重合体エラストマー。

【請求項3】 下記の式で定義される値 K が1.470～1.498の範囲にある請求項1または2いずれかひとつに記載のオレフィン系共重合体エラストマー。

$$K = n_0 - 5.06 \times 10^{-6} \times F_p^2 + 4.11 \times 10^{-4} \times F_p$$

n_0 : 24℃におけるオレフィン系共重合体エラストマーの屈折率

F_p : オレフィン系共重合体エラストマー中のプロピレン含有量 (重量%)

【請求項4】 ポリプロピレン系樹脂1～99重量部および請求項1、2または3いずれか一つに記載のオレフィン系共重合体エラストマー99～1重量部からなるオレフィン系共重合体エラストマー組成物。

【請求項5】 ポリプロピレン系樹脂が、94.0～99.9重量%のプロピレンと0.1～6重量%のエチレンおよび/または炭素数4以上の α -オレフィンをモノマーとするプロピレンランダム共重合体であり、かつゲルパーミエーションクロマトグラフィにより測定した分子量分布 M_w/M_n が4.0以下の範囲であることを特徴とする請求項4記載のオレフィン系共重合体エラストマー組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はオレフィン系共重合体エラストマーおよびその組成物に関し、更に詳しくは永久伸びが小さく、強度に優れたオレフィン系共重合体エラストマーおよびその組成物に関する。

【0002】

2

【従来の技術】 オレフィン系共重合体エラストマーは、自動車部品や建築、土木用シートなど様々な分野で用いられている。このようなものの代表としてエチレン-プロピレン-ジエン共重合体ゴム (EPDM) が知られている。EPDMは一般的にオキシ塩化バナジウム、塩化バナジウムのような無機バナジウム化合物と有機アルミニウムからなる触媒により製造される。このようなオレフィン系共重合体エラストマーは加硫と呼ばれる操作を行った上で用いられることが一般的であり、このような加硫操作を行うことにより、強度や永久伸びが改良されその能力が充分発揮されるようになる。しかしながら加硫を行うには、有機過酸化物や硫黄化合物などの特殊な薬品を使用するため衛生上好ましくない。また加硫されたエラストマーはもはや加熱しても熔融することなく、これに対して2次加工を行うことは困難である。一方、上記の触媒によっても、加硫を行わずとも良好な強度を示すオレフィン系共重合体エラストマーを製造することは可能であるが、この場合は強度を高くするために分子量を非常に高いものに設定せざるをえない。従って成形加工性がはなはだ不十分なものとなる。

【0003】 またオレフィン系共重合体エラストマーの製造にあたって無機チタン化合物と有機アルミニウムからなる触媒を用いることもでき、このことは公知である。しかし、ここで得られるエラストマーは強度、成形加工性とも良好なものを得ることが可能であるが、永久伸び等のゴム弾性が十分とは言えない。さらにこのような触媒で得られるエラストマーは透明性が極めて不良である。

【0004】 本発明に類似したオレフィン系共重合体エラストマーが特開平6-128427の中に開示されている。しかしここでは加硫を行うことを前提としており、また未加硫の該エラストマーの機械的性質について具体的な記載はない。さらには本発明者らの検討結果では未加硫の該エラストマーは機械的強度が著しく不十分である。

【0005】 上述したようなオレフィン系共重合体エラストマーは単独でも使用されるが、他の樹脂との組成物も該エラストマーと同様な分野で使用される。その例の一つとしてポリプロピレン系樹脂との組成物である熱可塑性エラストマーが挙げられ、オレフィン系共重合体エラストマー単独より優れた耐熱性を示す。このような組成物は自動車、家電、建築、土木といった広い分野で使用されている。

【0006】 熱可塑性エラストマーには架橋型と非架橋型に分類される。架橋型は組成物中のオレフィン系共重合体エラストマーが加硫によって架橋されており、そのため上述のように優れた機械的強度やゴム弾性を示すが、架橋度の制御が要求されるなどその製造工程は煩雑である。一方、非架橋型は該エラストマーが架橋されておらず、機械的強度やゴム弾性は架橋型に比べると不充

50

分である。またこれら両者に共通する欠点は透明性が不良なことであり、この欠点を解決することによりその使用範囲が大きく広がることが期待されている。

【0007】非架橋型および架橋型のオレフィン系熱可塑性エラストマーについては、例えば、特公昭53-21021、特公昭55-18448、特公昭58-46138、特公昭62-938、特公昭62-59139などに記載されている。特開平6-1896、特開平6-1895、特開平6-1887には本発明に類似した永久伸び、引張り強度に優れた結晶性ポリオレフィンと高級 α -オレフィン系共重合体ゴムからなる熱可塑性エラストマー組成物が開示されている。ここにおいて高級 α -オレフィン系共重合体ゴムは、本発明と異なり無機チタン触媒成分、有機アルミニウム化合物および電子供与体成分からなる触媒成分によって製造されている。このような触媒では本発明のような特定の性質を有するオレフィン系共重合体エラストマーを得ることは困難であり、従って本発明の目的を達することは容易ではない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】このような状況から加硫EPDMのような優れた強度、低い永久伸びを示し、透明性に優れたオレフィン系共重合体エラストマーや、耐熱性に優れたその組成物の出現が望まれていた。本発明の目的は加硫EPDMのような加硫工程を伴うことなく優れた強度および低い永久伸びを示し、なおかつ透明性に優れたオレフィン系共重合体エラストマー、さらには耐熱性に優れたその組成物を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は60～93重量%のプロピレン、0～40重量%のエチレンおよび0～40重量%の炭素数4～20の α -オレフィンからなり（ただしエチレンと α -オレフィンの重量部の合計は40～7重量部である）、

a) 破断強度 T_b (kg/cm^2)、100%伸長時における応力 M_{100} (kg/cm^2) およびプロピレン含有量 F_p (重量%) が下記の関係を満たし、

$$T_b / \{M_{100} \times (F_p / 100)^{1/2}\} \geq 2.5$$

b) ゲルパーミエーションクロマトグラフィにより測定した分子量分布 M_w/M_n が4.0以下の範囲であることを特徴とするオレフィン系共重合体エラストマーである。

【0010】また本発明は上記オレフィン系共重合体エラストマーにおいて、60～93重量%のプロピレンと40～7重量%のエチレンからなり、

c) 下式で定義されるCSDの値が3.0以下であり、
$$CSD = [(0.5A\delta\delta + 0.25A\gamma\delta + 0.5A\beta\delta) \times A\alpha\alpha] / [0.5(A\alpha\gamma + A\alpha\delta)]^2$$

d) ^{13}C -NMRスペクトルにおいて隣接する2つの3級炭素原子間の2種のメチレン基に由来するシグナルS

$\alpha\beta$ および $S\alpha\alpha$ の強度比 $A\alpha\beta/A\alpha\alpha$ が0.5以下であることを特徴とするオレフィン系共重合体エラストマーである。また本発明のオレフィン系共重合体エラストマーは、下記の式で定義される値 K が1.470～1.496の範囲にあることが好ましい。

$$K = n_0 - 5.06 \times 10^{-4} \times F_p^2 + 4.11 \times 10^{-4} \times F_p$$

n_0 : 24℃におけるオレフィン系共重合体エラストマーの屈折率

10 F_p : オレフィン系共重合体エラストマー中のプロピレン含有量 (重量%)

【0011】本発明の他の様態は、ポリプロピレン系樹脂1～99重量部および請求項1、2または3いずれか一つに記載のオレフィン系共重合体エラストマー99～1重量部からなるオレフィン系共重合体エラストマー組成物である。さらに上記ポリプロピレン系樹脂が、プロピレンと0.1～6重量%のエチレンおよび/または炭素数4以上の α -オレフィンをモノマーとするプロピレンランダム共重合体であり、かつゲルパーミエーションクロマトグラフィにより測定した分子量分布 M_w/M_n が4.0以下の範囲であることを特徴とするオレフィン系共重合体エラストマー組成物である。

【0012】以下本発明について詳細に説明する。本発明のオレフィン系共重合体エラストマーの第1の様態は、60～93重量%のプロピレン、0～40重量%のエチレンおよび0～40重量%の炭素数4～20の α -オレフィンからなる（ただしエチレンと α -オレフィンの重量%の合計は40～7重量%である）。プロピレンの含有量が60重量%未満では機械的強度が不十分となり、さらにはその組成物においては機械的強度のみならず耐熱性も低下する。また93重量%を越えると、永久伸びが大きくなり、好ましくない。このような観点からプロピレンの含有量は好ましくは70～90重量%であり、更に好ましくは75～85重量%の範囲である。

【0013】ここで使用される炭素数4以上の α -オレフィンの具体例としては、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-デセン等である。これらのうち1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンのなかから選ばれるものが特に好ましい。さらにはこれらとエチレンを併用する事が最も望ましい。本発明のオレフィン系共重合体エラストマーは、その破断強度 T_b (kg/cm^2)、100%伸長時における応力 M_{100} (kg/cm^2) およびプロピレン含有量 F_p (重量%) が下記の関係を満たすことを特徴とする。

$$T_b / \{M_{100} \times (F_p / 100)^{1/2}\} \geq 2.5$$

破断強度 T_b (kg/cm^2)、100%伸長時における応力 M_{100} (kg/cm^2) およびプロピレン含有量 F_p (重量%) がこの関係を満たさない場合には本発明の目的を達成することができない。すなわち破断強度な

どの機械的強度が良好でも永久伸びが大きくなったり、永久伸びが小さくても機械的強度が不十分となったりするため、従来の加硫したオレフィン系共重合体エラストマーの分野での使用が困難となる。破断強度 T_b 、100%伸長時における応力 M_{100} およびプロピレン含有量 F_p がこの関係を満たす場合においてのみ、加硫したオレフィン系共重合体エラストマーと同様に、機械的強度と永久伸びのバランスが優れたものとなる。

【0014】上記の関係を満たす場合に永久伸びが小さくなる理由は明確ではないが次のように推定している。すなわち破断強度 T_b 、100%伸長時における応力 M_{100} およびプロピレン含有量 F_p がこの関係を満たす場合には、変形が弾性変形から塑性変形へと変化する伸長度が大きくなる、あるいは配向結晶化が開始する伸長度が大きくなるため永久伸びが小さくなる。

【0015】永久伸びと機械的強度の観点から、好ましくは T_b 、 M_{100} および F_p が下記の関係を満たす場合であり、

$$T_b / \{M_{100} \times (F_p / 100)^{1/2}\} \geq 4.0$$

さらに好ましくは下記の関係を満たす場合である。

$$T_b / \{M_{100} \times (F_p / 100)^{1/2}\} \geq 5.0$$

上記の関係を満足する本発明のオレフィン系共重合体エラストマーは、後述のように特定の触媒成分を用いることで製造できる。

【0016】なお T_b および M_{100} の値は引張試験を行うことにより得られるもので、本発明では引張試験においてJIS K6301に記載のJIS2号ダンベルを用いクロスヘッドスピード200mm/分で測定したものである（なおダンベルの厚さは1.80~2.20mmの範囲である）。また F_p の値は ^{13}C -NMRの測定結果から算出した値を使用する。

【0017】本発明におけるオレフィン系共重合体エラストマーはゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した分子量分布 M_w/M_n の値が4.0以下の範囲である。この値が4.0を超えると該エラストマーの永久伸びが大きくなり、透明性も不良となる。さらにはベタついたりブロッキングを起こしやすくなる等の問題が発生する。好ましくは分子量分布 M_w/M_n の値が3.0以下であり、さらに好ましくは2.5以下である。なお M_w/M_n の値は市販のGPC装置、例えばWaters社製150Cなどを用い、武内著、丸善発行の「ゲルパーミエーションクロマトグラフィー」に準じて測定を行うことができる。

【0018】本発明のオレフィン系共重合体エラストマーがプロピレンとエチレンからなる場合においては、下式で定義されるCSDの値が3.0以下であることが好ましい。

$$\text{CSD} = [(0.5A\delta\delta + 0.25A\gamma\delta + 0.5A\beta\delta) \times A\alpha\alpha] / [0.5(A\alpha\gamma + A\alpha\delta)]^2$$

ここで、 $A\delta\delta$ 、 $A\gamma\delta$ 、 $A\beta\delta$ 、 $A\alpha\delta$ 、 $A\alpha\alpha$ 、 A

$\alpha\gamma$ はそれぞれ ^{13}C -NMRスペクトルにおいてメチレン基に由来する以下のピーク： $S\delta\delta$ 、 $S\gamma\delta$ 、 $S\beta\delta$ 、 $S\alpha\delta$ 、 $S\alpha\alpha$ 、 $S\alpha\gamma$ 、それぞれの積分強度である。このようなピークを有する ^{13}C -NMRスペクトルの例を図1に示した。

【0019】CSDとは共重合体における構成モノマー連鎖分布を示す値であり、この値が大きいくほど共重合体はブロック共重合体に近くなる。この定義は高分子学会編、培風館発行(1975)「共重合1 反応解析」5頁~13頁に従った。また計算方法は、Soga, K Park, J. R Shiono, T Polymer communication、第32巻10号310頁(1991年)の方法に従った。この値が小さいほど該エラストマーは均一となり、すなわちブロック共重合体で見られるような著しい相分離構造を示さず、透明性が良好となるものと推定している。さらにはこのような相分離構造が永久伸びにも影響を与えるものと推定している。またこの値が3.0を越えると透明性が低下し、また永久伸びも大きくなる。このような観点から、CSDは好ましくは2.5以下の値であり、最も好ましくは1.8以下の値である。

【0020】さらに本発明のオレフィン系共重合体エラストマーの第2の様態においては、隣接する2つの3級炭素原子間の2種のメチレン基に由来する ^{13}C -NMRスペクトル上のシグナル $S\alpha\beta$ および $S\alpha\alpha$ の強度比： $A\alpha\beta/A\alpha\alpha$ が0.5以下の値である。 $A\alpha\beta/A\alpha\alpha$ が0.5を越えると機械的強度および透明性が低下する。この強度比 $A\alpha\beta/A\alpha\alpha$ は、好ましくは0.3以下であり、さらに好ましくは0.2以下の値である。

【0021】 $S\alpha\beta$ は ^{13}C -NMRスペクトルにおいて31.5~32.5ppmの位置に現れる。 $S\alpha\alpha$ は図1に示されるように45ppm前後の位置に現れる。この強度比 $A\alpha\beta/A\alpha\alpha$ はオレフィン系共重合体エラストマー中におけるモノマーの結合方向の規則性を示すものであり、プロピレンの1,2-付加反応に続き2,1-付加反応が起こる割合、またはプロピレンの2,1-付加反応に続き1,2-付加反応が起こる割合を示す尺度となり、この強度比 $A\alpha\beta/A\alpha\alpha$ が小さいほど結合方向が規則的である。従ってこの結合方向の規則性が分子鎖の凝集状態に影響し、その結果として機械的強度と透明性の両者に関与するものと考えられる。

【0022】さらに本発明のオレフィン系共重合体エラストマーは下記の式で定義される値Kが1.470~1.498の範囲にあることが望ましい。

$$K = n_p - 5.06 \times 10^{-4} \times F_p^2 + 4.11 \times 10^{-4} \times F_p$$

n_p ：23℃におけるオレフィン系共重合体エラストマーの屈折率

F_p ：オレフィン系共重合体エラストマー中のプロピレン含有量(重量%)

【0023】本発明者は理由は明確ではないが、オレフィン系共重合体エラストマーの分子鎖中におけるプロピレン連鎖の凝集状態が、永久伸びと機械的強度の両者に関係しているものと推定している。一方、屈折率は分子鎖の凝集状態に大きく依存することが知られている。従って屈折率とプロピレン含有量により定義される上記Kの値が特定の範囲において、本発明のオレフィン系共重合体エラストマー中におけるプロピレン連鎖が永久伸びと機械的強度にとって好ましい凝集状態をとるものと考えられる。すなわちプロピレン連鎖間の凝集力が弱すぎるような凝集状態では機械的強度と永久伸びがともに低下し、プロピレン連鎖間の凝集力が強すぎるような凝集状態では機械的強度は向上するが伸長時における分子鎖配向による結晶化のため永久伸びが大きくなると推定され、好適なプロピレン連鎖の凝集状態において良好な機械的強度を有しながら永久伸びが小さくなるものと考えられる。

【0024】このためKの値が上記範囲において本発明のオレフィン系共重合体エラストマーは特に永久伸びが小さくなり、また機械的強度とのバランスにも優れるようになると思われる。すなわちKの値が1.470未満あるいは1.498を越えると永久伸びが大きくなることがあり、またKの値が1.470未満の場合では機械的強度も低下する。ただしこの場合でも従来のオレフィン系共重合体エラストマーに比較すると低い永久伸びおよび優れた機械的強度を示すものである。好ましいKの範囲は1.478~1.495であり、特に1.483~1.490の範囲において良好な機械的強度を維持したまま最も永久伸びが小さくなる。

【0025】本発明のオレフィン系共重合体エラストマーは、130℃におけるデカリン溶媒中で測定した極限粘度 η が0.1~10.0dl/gの範囲であることが好ましい。この値が0.1未満では機械的強度が低下し、永久伸びも大きくなり好ましくない。この値が10.0を超えると流動性が低下し成形が困難となる。 η の好ましい範囲は0.8~6.0dl/gであり、さらに好ましくは1.2~4.2である。極限粘度の値は公知の方法によって求めることができる。

【0026】また本発明の他の様態は、ポリプロピレン系樹脂1~99重量部と上記オレフィン系共重合体エラストマー99~1重量部からなるオレフィン系共重合体エラストマー組成物である。ポリプロピレン系樹脂との組成物とすることにより本発明のオレフィン系共重合体エラストマーに耐熱性を付与することができる。

【0027】ここにおいてオレフィン系共重合体エラストマーが1重量部未満の場合、該組成物の永久伸びが大きくなる。また99重量部を越えると該組成物の耐熱性が低下する。オレフィン系共重合体エラストマーの好ましい量は15~80重量部であり、さらに好ましくは45~75重量部であり、最も好ましくは55~70重量

部の範囲である。

【0028】ここで用いられるポリプロピレン系樹脂としてはアイソタクチックポリプロピレン、シンジオタクチックポリプロピレン、アタクチックポリプロピレン等のプロピレン単独重合体や、プロピレンランダム共重合体、プロピレンブロック共重合体等が挙げられる。なかでもエチレンおよび/または炭素数4以上の α -オレフィンをモノマーとするプロピレンランダム共重合体が好ましい。

【0029】ここで使用される炭素数4以上の α -オレフィンの具体例としては、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-デセン等である。これらのうち1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンのなかから選ばれるものが特に好ましい。

【0030】該プロピレンランダムコポリマー中におけるモノマーの含有量は0.1~6重量%の範囲が好ましく、この範囲において本発明における組成物の透明性が良好となる。モノマー含有量の特に好ましい範囲は1.0~5.0重量%であり、更に好ましくは2.0~4.5重量%である。

【0031】また該プロピレンランダム共重合体はゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した分子量分布 M_w/M_n の値が4.0以下の範囲が好ましい。この値が4.0を超えると本発明のオレフィン系共重合体エラストマー組成物の耐熱性や耐衝撃性が低下することがある。更に好ましくは3.0以下であり最も好ましくは2.5以下である。

【0032】これらポリプロピレン系樹脂の分子量は、230℃、2.16kg荷重におけるメルトフローレート(MFR)の値で、通常0.01~1000の範囲である。

【0033】次に本発明のオレフィン系共重合体エラストマーの製造方法について説明する。本発明のオレフィン系共重合体エラストマーはシクロペンタジエニル骨格を少なくとも1個有する周期表第4A族~第6A族の遷移金属化合物および(b)助触媒成分からなる触媒によって製造される(ここで言う周期表とは長周期型周期表のことであり、その族番号の記載法は1970年のIUPAC命名法に従うものである。このような長周期型周期表は、大木道則他編 1989年、東京化学同人発行「化学大辞典」第1版1079頁などに記載されている。以下、本明細書中において使用される周期表とはこのものを指す。))。

【0034】(a)のシクロペンタジエニル骨格を少なくとも1個有する第4A族~第6A族遷移金属化合物成分は次式で示される。

一般式(1)

$(C_5R^1R^2R^3R^4R^5)$, $(C_5R^6R^7R^8R^9R^{10})$

MQ_{3-p}

式中、Pは0～2の整数、Mは第4A族、第5A族、第6A族金属である。(C、R¹ R² R³ R⁴ R⁵)および(C、R⁶ R⁷ R⁸ R⁹ R¹⁰)は、シクロペンタジエニル骨格または、置換シクロペンタジエニル骨格であり、R¹～R¹⁰は互いに同一でも異なってもよい。R¹～R¹⁰は水素、または、炭素数1から20のアルキル、シクロアルキル、アルケニル、アリール、アルキルアリールまたは、アリールアルキル基、アルキルシリル基、シリルアルキル基である。またR¹～R¹⁰はアルキレン基、ジアルキルゲルマニウム基、シリレン基等のケイ素含有基、アルキルホスフィン基、イミノ基であってもよく、このような場合にはこれらを介して複数のシクロペンタジエニル骨格または置換シクロペンタジエニル骨格が結合された構造、あるいはシクロペンタジエニル骨格または置換シクロペンタジエニル骨格とQの1以上が結合された構造となる。さらには各Rの代わりに芳香族環や脂環式炭化水素が縮合した構造を有する物でもよい。

【0035】Qは、1～20の炭素原子をもつ炭化水素基、ハロゲンまたはヘテロ原子を含む原子団である。炭化水素基はアリール基、アルキル基、アルケニル基、アルキルアリール基、またはアリールアルキル基、アルキルシリル等であり、ハロゲンは塩素、臭素、ヨウ素、フッ素のいずれでもよい。ヘテロ原子を含む原子団としてはアミド、アルコキシド、スルフィド等である。これらQは互いに同じでもよく、異なってもよい。

【0036】以下にMがジルコニウムである(a)の具体的な化合物を例示する。シクロペンタジエニル骨格を1個有するものとしては、例えばジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(*t*-ブチルアミノ)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(*t*-ブチルアミノ)ジルコニウムジクロリド等であり、またシクロペンタジエニル骨格を2個有するものとしては例えば以下があげられる。

1) C₂対称性を有するもの

ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジメチル、エチレンビス(2-メチルインデニル)ジルコニウムジメチル、エチレンビス(2-メチル4, 5, 6, 7テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、エチレンビス(2-メチル-4-イソプロピルインデニル)ジルコニウムジメチル、エチレンビス(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド、エチレンビス(2-メチル-4-ナフチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、エチレンビス(4, 5, 6, 7テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジベンジル、エチレンビス(*t*-ブチル-インデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(2-メチルベンゾインデニル)ジル

コニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(3-*t*-ブチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(インデニル)ジルコニウムジプロミド、ジメチルシリレンビス(4-メチルインデニル)ジルコニウムジメチル、ジメチルシリレンビス(2, 3, 5, 2', 4', 5'-ヘキサメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(2-メチルインデニル)ジルコニウムジメチル、ジメチルシリレンビス(2-メチル4, 5, 6, 7テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレンビス(2-メチル-4-イソプロピルインデニル)ジルコニウムジメチル、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド、エチレンビス(2-メチル-4-ナフチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(2, 4, 3', 5'-テトラ-*t*-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、イソプロピリデンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド

【0037】2) C_s対称性を有するもの

イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(2, 3, 4, 5, テトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3, 4, ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジメチル、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(7, 8, ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジメチル

【0038】3) C₁対称性を有するもの

イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3-メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3-*t*-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(3-*t*-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(3-ネオメンチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム)ジクロリド、ジメチルシリレン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(3-メンチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム)ジクロリド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(インデニル)ジルコニウムジメチル、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジプロミド、メチルメチレン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(インデニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン(3-メチル-シクロペンタジエニル)(3-メチル-インデニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン(3-*t*-ブチル-シクロペンタジエニル)(3-メチル-インデニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン(3-*t*-ブチル-シクロペンタジエニル)(3-*t*-ブチル-インデニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン

(3-メチル-シクロペンタジエンル) (3-tブチル-インデニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン (3-メチル-シクロペンタジエンル) (3-トリメチルシリル-インデニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (3-メチル-シクロペンタジエンル) (3-メチル-インデニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (3-tブチル-シクロペンタジエンル)

(3-メチル-インデニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (3-tブチル-シクロペンタジエンル) (3-tブチル-インデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (3-メチル-シクロペンタジエンル) (3-メチル-インデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (3-tブチル-シクロペンタジエンル) (3-メチル-インデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (3-tブチル-シクロペンタジエンル) (3-tブチル-インデニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (3-メチル-シクロペンタジエンル) (1, 2, 3-トリメチルシクロペンタジエンル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (3-tブチルシクロペンタジエンル) (1, 2, 3-トリメチルシクロペンタジエンル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (3-メチル-シクロペンタジエンル) (3-メチル-インデニル) ジルコニウムジメチル、イソプロピリデン (3-tブチル-シクロペンタジエンル) (3-メチル-インデニル) ジルコニウムジメチル、イソプロピリデン (3-tブチル-シクロペンタジエンル) (3-tブチル-インデニル) ジルコニウムジメチル、エチレン (3-メチル-シクロペンタジエンル) (3-メチル-インデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシリレン (3-tブチルシクロペンタジエンル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (3-tブチルシクロペンタジエンル) (フルオレニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシリレン (3-シクロヘキシルシクロペンタジエンル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (3-イソプロピルシクロペンタジエンル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (3-(1, 1-ジェチル) ブチル) シクロペンタジエンル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (3-フェニルシクロペンタジエンル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (3-メシチルシクロペンタジエンル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (3-(o-トリル) シクロペンタジエンル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (3-(2, 6-キシリル) シクロペンタジエンル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (3-ベンジルシク

ロペンタジエンル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (3-トリチルシクロペンタジエンル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (3-トリメチルシリルシクロペンタジエンル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレン (3-tブチルシクロペンタジエンル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレン (3-tブチルシクロペンタジエンル) (フルオレニル) ハフニウムジクロリド、メチルフェニルシリレン (3-シクロヘキシルシクロペンタジエンル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレン (3-イソプロピルシクロペンタジエンル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレン (3-(1, 1-ジェチル) ブチル) シクロペンタジエンル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレン (3-フェニルシクロペンタジエンル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレン (3-メシチルシクロペンタジエンル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレン (3-(o-トリル) シクロペンタジエンル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド等を例示することが出来る。

【0039】上記のようなジルコニウム化合物においてジルコニウム金属をチタン金属、ハフニウム金属、バナジウム金属等に換えた遷移金属化合物を用いることもできる。

【0040】これらのうち好ましくはシクロペンタジエンル骨格を2個有するものであり、さらに好ましくは2個のシクロペンタジエンル骨格が結合したものの、例えばエチレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、エチレンビス (インデニル) ジルコニウムジメチル、エチレンビス (2-メチルインデニル) ジルコニウムジメチル、エチレンビス (2-メチル4, 5, 6, 7テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド、エチレンビス (2-メチル-4-イソプロピルインデニル) ジルコニウムジメチル、エチレンビス (2-メチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、エチレンビス (2-メチル-4-ナフチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、エチレンビス (4, 5, 6, 7テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド、エチレンビス (インデニル) ジルコニウムジベンジル、エチレンビス (t-ブチル-インデニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン (3-メチル-シクロペンタジエンル) (3-メチル-インデニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン (3-tブチル-シクロペンタジエンル) (3-メチル-インデニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン (3-tブチル-シクロペンタジエンル) (3-tブチル-インデニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン (3-メチル-シクロペンタジエンル) (3-tブチ

10

20

30

40

50

ルーインデニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン (3-メチル-シクロペンタジエニル) (3-トリメチルシリル-インデニル) ジルコニウムジクロリド、およびこれらのジルコニウム金属をチタン金属、ハフニウム金属、バナジウム金属等に換えた遷移金属化合物等であり、この場合において永久伸びが特に小さくなるだけでなく透明性もさらに向上する。

【0041】このような観点で最も好ましくは2個のシクロペンタジエニル骨格がひとつの炭素原子またはひとつのケイ素原子を介して結合したものであり、具体的には、ジメチルシリレンビス (2-メチルベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (3-tert-ブチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (インデニル) ジルコニウムジプロミド、ジメチルシリレンビス (4-メチル-インデニル) ジルコニウムジメチル、ジメチルシリレンビス (2, 3, 5, 2', 4', 5'-ヘキサメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2-メチルインデニル) ジルコニウムジメチル、ジメチルシリレンビス (2-メチル-4, 5, 6, 7テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレンビス (2-メチル-4-イソプロピルインデニル) ジルコニウムジメチル、ジメチルシリレンビス (2-メチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (3-メチル-シクロペンタジエニル) (3-メチル-インデニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (3-tert-ブチル-シクロペンタジエニル) (3-メチル-インデニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (3-tert-ブチル-シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-インデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (3-メチル-シクロペンタジエニル) (3-メチル-インデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (3-tert-ブチル-シクロペンタジエニル) (3-メチル-インデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (3-tert-ブチル-シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-インデニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (3-メチル-シクロペンタジエニル) (1, 2, 3-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (1, 2, 3-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (1, 2, 3-トリtert-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (3-メチル-シクロペンタジエニル) (3-メチル-インデニル) ジルコニウムジメチル、イソプロピリデン (3-tert-ブチル-シクロペンタジエニル) (3-メチル-インデニル) ジルコニウムジメチル、イソプロピリデン (3-tert-ブチル-シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-インデニル) 50

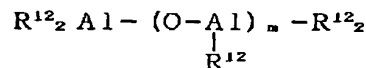
ジルコニウムジメチル、およびこれらのジルコニウム金属をチタン金属、ハフニウム金属、バナジウム金属等に換えた遷移金属化合物等である。

【0042】助触媒成分 (b) としてはアルミノキサン類および非配位性アニオン含有化合物が使用可能である。

【0043】助触媒成分 (b) として用いられるアルミノキサン類とは、一般式 (2) または、一般式 (3) で表わされる有機アルミニウム化合物である。

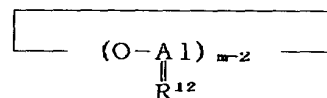
10 一般式 (2)

【化1】



一般式 (3)

【化2】



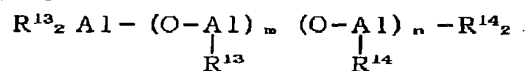
20

R¹²は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基などの炭化水素基であり、好ましくは、メチル基、イソブチル基である。mは、4から100の整数であり、好ましくは6以上とりわけ10以上である。この種の化合物の製法は、公知であり例えば結晶水を有する塩類を (硫酸銅水和物、硫酸アルミ水和物) の炭化水素溶媒懸濁液にトリアルキルアルミを添加して得る方法を例示することが出来る。

【0044】また、一般式 (4)、(5) で示されるアルミノキサンを用いてもよい。

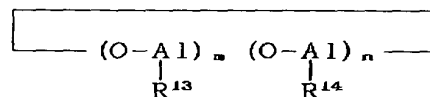
一般式 (4)

【化3】



一般式 (5)

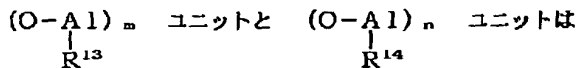
【化4】



R¹³は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基などの炭化水素基であり、好ましくは、メチル基、イソブチル基である。また、R¹⁴はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基などの炭化水素基、あるいは塩素、臭素等のハロゲンあるいは水素、水酸基から選ばれ、R¹³とは異なった基を示す。また、R¹⁴は同一でも異なってもよい。mは通常1から100の整数であり、好ましくは3以上であり、nは4から100、好ましくは6以上である。一般式

(4) (5) で、

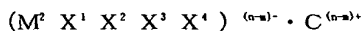
【化5】



ブロック的に結合したものであっても、規則的あるいは不規則的にランダムに結合したものであっても良い。このようなアルミノキサンは、前述した一般式のアルミノキサンと同様であり、1種類のトリアルキルアルミニウムの代わりに、2種類以上のトリアルキルアルミニウムを用いるか、1種類以上のトリアルキルアルミニウムと1種類以上のジアルキルアルミニウムモノハライドなどを用いれば良い。また、アルミノキサンの有機溶媒に対する溶解性の違いによって限定されるものではない。

【0045】助触媒成分(b)として用いられる非配位性アニオン含有化合物としては、一般式(6)で表される構造のものがあげられる。

一般式(6)



(式中、M²は、周期表の第5A族～第8族、第1B族～第5B族から選ばれる元素、X¹、X²、X³、X⁴は、それぞれ水素原子、ジアルキルアミノ基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリアル基、アルキルアリアル基、アリアルアルキル基、置換アルキル基、ハロゲン置換アリアル基、有機メタロイド基または、ハロゲン原子を示す。Cは、カルボニウム、アンモニウム、等のカウンターカチオンを示す。mは、M²の原子価で1～7の整数、nは、2～8の整数である。)

具体的にこれらの化合物を例示すると、トリエチルアンモニウムテトラフェニルボラート、トリプロピルアンモニウムテトラフェニルボラート、トリ(n-ブチルアンモニウムテトラフェニルボラート、トリメチルアンモニウムテトラ(p-トリル)ボラート、トリブチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラート、ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラート、トリプロピルアンモニウムテトラキス(3,5-トリフルオロメチルフェニル)ボラート、トリブチルアンモニウムテトラ(o-トリル)ボラート、トリフェニルカルベニウムトリス(ペンタフルオロフェニル)メチルボラートなどを例示することができる。好ましくは、ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラートあるいはトリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラートである。

【0046】さらに本発明で使用される上記の触媒には、これ以外の触媒構成成分、例えば担体等を含んでもかまわない。このような担体上に触媒を担持すると

得られるオレフィン系共重合体エラストマーの粉体性状が向上し、造粒過程を省略することもできる。またこの様にして得られた粉体は添加剤を配合した後、そのまま製品として供するすることができ、好ましいものである。このような担体の種類に制限はなく、無機酸化物担体などの無機担体、多孔質ポリオレフィンなどの有機担体である。無機酸化物担体としてはシリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化鉄、酸化カルシウム、酸化亜鉛等が挙げられる。またこの他の無機担体としては塩化マグネシウム、臭化マグネシウム等のジハロゲン化マグネシウム、マグネシウムジメトキシドやマグネシウムジエトキシドなどのマグネシウムジアルコキシドさらにモノハロゲン化マグネシウムモノアルコキシドなどが挙げられる。このほかの無機担体としてはイオン交換性層状化合物があげられる。イオン交換性層状化合物とはイオン結合等によって構成される面が、互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造を有するもので、含有するイオンが交換可能なものを言う。これらの具体例としてはカオリン、ベントナイト、タルク、カオリナイト、パーミキュライト、モンモリロナイト群、雲母群、α-Zr(HAsO₄)₂・H₂O、α-Zr(HPO₄)₂・H₂O、α-Sn(HPO₄)₂・H₂O、γ-Ti(NH₄PO₄)₂・H₂Oなどがあげられる。

【0047】有機担体としてはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、エチレン-ブテン共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリル酸エステル、ポリアクリロニトリル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレートのようなポリエステル、ポリ塩化ビニル等であり、これらは例えばスチレン-ジビニルベンゼン共重合体のように架橋していてもかまわない。またこれら有機担体上に触媒が化学結合したのもも使用可能である。

【0048】これら担体の粒径は一般に0.1～300μmであり、好ましくは1～200μm、更に好ましくは10～100μmの範囲である。粒径が小さいと微粉状の重合体となり、また大きすぎると粗大粒子が生成するなど粉体の取扱いが困難となる。これら担体の細孔容積は通常0.1～5cm³/gであり、このましくは0.3～3cm³/gである。細孔容積は例えばBET法や水銀圧入法などにより測定できる。

【0049】本発明のオレフィン系共重合体エラストマーの製造に使用される触媒は上記の触媒成分(a)および(b)を重合槽外あるいは重合槽内で重合させるべきモノマーの存在下または非存在下に接触させることにより得ることができる。接触方法は任意であって、重合時に別々に導入して接触させても良いし、予め接触させたものを使用しても良い。

【0050】成分(a)および成分(b)の使用量は任意であるが、成分(b)にアルミノキサン類を用いた場

10

20

30

40

50

合、該成分(b)中のアルミニウムと成分(a)中の遷移金属との原子比は0.01~100,000であり好ましくは0.1~30,000である。また成分(b)に非配位性アニオン含有化合物を用いた場合、成分

(b)中の周期表の第5A族~第8族、第1B族~第5B族から選ばれる元素と成分(a)中の遷移金属の原子比は0.001~1,000が一般的であり、好ましくは0.01~100の範囲が好ましい。

【0051】本発明のオレフィン系共重合体エラストマーの製造は上記の触媒を用い、公知の任意の重合方法、すなわち溶液重合、液相モノマー中での無溶媒重合、気相重合、熔融重合などにより製造できる。溶液重合の溶媒としてはヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン等の飽和脂肪族炭化水素や芳香族炭化水素を単独であるいは混合物として用いることができる。重合温度は-78~200℃で好ましくは-20~100℃である。また反応系の圧力は特に制限はないが通常、液相中の重合において常圧~1000psi、気相中では常圧~600psiの範囲が一般的である。また重合に際しては公知の手段、例えば温度、圧力の選定、あるいは水素の導入により分子量調節を行うことができる。

【0052】次に本発明のオレフィン系共重合体エラストマー組成物の製造について説明する。本発明のオレフィン系共重合体エラストマー組成物は上記のように製造したオレフィン系共重合体エラストマーと別途製造したポリプロピレン系樹脂成分および必要に応じて添加剤等をヘンシェルミキサー等でドライブレンドした後、混練機等により熔融混練して製造することができる。このような混練機としては単軸押出機、2軸押出機、ニーダーおよびバンバリーミキサーといった公知のものが使用可能である。混練の温度は通常120~300℃の範囲であり、好ましくは150~250℃の範囲である。

【0053】上記のようにオレフィン系共重合体エラストマーとポリプロピレン系樹脂を混合して本発明のオレフィン系共重合体エラストマー組成物を得ることも可能であるが、以下のような多段重合による製造方法が特に好ましい。ここで言う多段重合とはポリプロピレン系樹脂およびオレフィン系共重合体エラストマーを連続した別々の段階で製造することであり、例えばポリプロピレン系樹脂の重合後に、該ポリプロピレン系樹脂の存在下さらにオレフィン系共重合体エラストマーを重合することである。オレフィン系共重合体エラストマーの重合段階においてはさらに重合触媒を添加することなく製造することも可能である。多段重合の順序としてはポリプロピレン系樹脂あるいはオレフィン系共重合体エラストマーのいずれを最初に重合することも可能であるが、好ましくはポリプロピレン系樹脂を重合し引き続いてオレフィン系共重合体エラストマーの重合を行うことであり、これによりブロッキングといったオレフィン系共重合体

エラストマーの柔軟性に起因する障害を防ぐことができる。

【0054】なお多段重合には前述した本発明のオレフィン系共重合体エラストマーの製造に使用される、シクロペンタジエニル骨格を少なくとも1個有する第IVBから第VIB族遷移金属化合物成分、および助触媒成分と同一の物からなる触媒が使用できる。またこれらのうち好ましいものは、前述した物と同一のものがあげられる。特にシクロペンタジエニル骨格を少なくとも1個有する第IVBから第VIB族遷移金属化合物成分として、前述した2個のシクロペンタジエニル骨格がひとつの炭素原子またはケイ素原子によって結合したものを使用し、ポリプロピレン系樹脂を製造した後にオレフィン系共重合体エラストマーを製造することが好ましい。さらに多段重合における触媒は前述と同様に、粉体性状を良好にし取扱いを容易にするため、担体上に担持されたものを使用することが好ましい。ここで用いられる担体も前述と同じ物が使用できる。

【0055】多段重合の段数に特に制限はなく、例えばポリプロピレン系樹脂を2段に分けて重合した後にオレフィン系共重合体エラストマーを重合する、あるいはポリプロピレン系樹脂の重合後、オレフィン系共重合体エラストマーを2段に分けて計3段の重合を行うことも可能である。多段重合の方法はオレフィン系共重合体エラストマーの製造に記した方法と同様に、溶液重合、液相モノマー中での無溶媒重合、気相重合、熔融重合などが採用できる。溶液重合の溶媒としてはヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン等の飽和脂肪族炭化水素や芳香族炭化水素を単独であるいは混合物として用いることができる。多段重合における重合温度は一般に-78~200℃で、好ましくは-20~100℃である。また各段の重合温度は同じでも良くまた異なっても良い。圧力は液相中の重合において常圧~1000psi、気相中では常圧~600psiの範囲が一般的である。これらの条件は得ようとするオレフィン系共重合体エラストマー組成物の性質や、生産性などを考慮して適当な範囲を選択できる。

【0056】上記のような多段重合により製造したオレフィン系共重合体エラストマー組成物においては、オレフィン系共重合体エラストマーおよびポリプロピレン系樹脂をそれぞれ他の成分から分離したものについて、極限粘度 η 等の各成分の特性値を測定する。このような分離方法として本発明では実施例に記載したような溶媒に対する溶解性の差を利用する方法を採用する。また上記の測定にあたっては、後述のような本発明に使用できる第三成分を、公知の方法により分離して測定する必要がある。なおこの場合、添加剤等の少量成分などあらかじめ測定結果に影響を与えないことが判明している成分は分離せずに測定を行ってもよい。

【0057】なお本発明の主旨を逸脱しない範囲におい

て、該ポリプロピレン系樹脂およびオレフィン系共重合体エラストマーに上記以外の樹脂やゴム、軟化剤、フィラー、添加剤などの他の成分を含んでもよい。

【0058】軟化剤としてはプロセスオイル、流動パラフィン、パラフィン、潤滑油、ワセリン、石油アスファルト、コールタール、ひまし油、あまに油、菜種油、大豆油、やし油、カルナバワックス、カスターワックス、マイクロクリスタリンワックス、蜜ろう、ラノリン、石油樹脂、アタクティックポリプロピレン、液状ポリブタジエン等の液状ゴム、ジオクチルフタレート等の可塑剤等である。これらは可塑性促進や得られる組成物の流動性を向上させる等の目的で添加される。これらのなかでもプロセスオイルが最も好ましく、これはパラフィン系、ナフテン系、芳香族系のいずれであってもかまわないが、色調や耐候性が良好なことから、パラフィン系のものが特に好ましい。

【0059】フィラーとしては無機系または有機系のいずれでも使用可能で、その形状は板状、球状、繊維状のもの、あるいは不定形のものでもよい。これらの具体例を示すと、石英等の天然シリカ、湿式法または乾式法で製造した合成シリカ、カオリン、マイカ、タルク、アスベスト等の天然ケイ酸塩、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸カルシウムなどの合成ケイ酸塩、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の金属水酸化物、アルミナ、チタニア等の金属酸化物、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム等の金属塩、アルミニウム、ブロンズ等の金属粉、木粉、カーボンブラック、シラスパルーン、ガラスビーズ、ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維、アルミナ繊維等の無機または有機繊維、高分子液晶物質、チタン酸カリウムウイスカー、硫酸マグネシウムウイスカー、ホウ酸マグネシウムウイスカー、ホウ酸アルミニウムウイスカー、炭酸カルシウムウイスカー、酸化亜鉛ウイスカー、炭化珪素ウイスカー、窒化ケイ素ウイスカー、サブアイヤウイスカー、ベリリアウイスカー等のウイスカー類等が挙げられ、これらは2種以上併用しても構わない。これらはシランカップリング剤等のカップリング剤や界面活性剤などで表面処理されたものであってもよく、市販のものをを用いることができる。

【0060】また添加剤としては耐熱安定剤、耐候安定剤、着色剤、帯電防止剤、難燃剤、核剤、滑剤、スリッパ剤、ブロッキング防止剤等である。耐熱安定剤としてはフェノール系、リン系、硫黄系等公知のものが使用可能である。着色剤としてはカーボンブラック、チタンホワイト、亜鉛華、べんがら、アゾ化合物、ニトロ化合物、フタロシアニン化合物等である。帯電防止剤、難燃剤、核剤、滑剤、スリッパ剤、ブロッキング防止剤等についてもいずれも公知のものが使用可能である。

【0061】このように本発明のオレフィン系共重合体エラストマーは破断強度と100%伸長時における応力が特定の関係を満たし、特定の分子量分布、極限粘度を

有しているため、加硫を行わなくとも強度に優れ、低い永久伸びを示し、透明性にも優れている。さらに本発明のオレフィン系共重合体エラストマーとポリプロピレン系樹脂からなる組成物は耐熱性、強度、永久伸び、透明性が改良されており、従来の熱可塑性エラストマーと同様な分野で使用できる。

【0062】

【実施例】以下に実施例を示すが本発明はこれらに限定されるものではない。なお実施例における測定方法等は以下の通りである。

分子量分布 M_w / M_n

試験管に5mlの1, 2, 4-トリクロロベンゼンを取り、これに試料約2.5mgを投入する。この試験管に栓をした後、160℃の恒温層で試料を溶解させる。得られた溶液を焼結フィルターで濾過した後、得られた濾液について、Waters社製ゲルパーミエーションクロマトグラフィー装置150C（カラムShodex AT-806MS カラム温度140℃ 溶媒流量1ml/分）を用いて測定した。

極限粘度

デカリンを溶媒に用い、1972年化学同人発行 大津隆行、木下雅悦共著「高分子合成の実験法」28頁記載の方法に準じて窒素雰囲気下で測定した。

プロピレン含量

¹³C-NMRの測定結果より以下の文献に記載の方法に従って算出した。プロピレンとエチレンからなる場合はC. J. Carman他; *Macromolecules*、第10巻537頁（1977年）記載の方法に従い算出した。プロピレン、エチレンと α -オレフィンからなる場合は、L. Sun他; *Journal of Polymer Science Part A*、第28巻1237頁（1990年）記載の方法に従い算出した。プロピレンと α -オレフィンからなる場合はJ. C. Randall; *Macromolecules*、第4巻482頁（1971年）記載の方法に従い算出した。

¹³C-NMR

日本電子製JNM-GSX400により測定した。（測定モード：プロトンデカップリング法 パルス幅：8.0 μ s パルス繰り返し時間：3.0s 積算回数：20000回 測定温度：120℃ 内部標準：ヘキサメチルジシロキサン 溶媒：1, 2, 4-トリクロロベンゼン/ベンゼン-d₆。（容量比 3/1） 試料濃度：0.1g/ml）

MFR

JIS K7210（荷重2.16kg 230℃）に従い測定した。

永久伸び

標線間20mmの試験片を100%伸長しそのまま1分間保持した。解放1分後および2時間後にそれぞれ標線

間の長さを測定し（これをDとする）、以下の式より各測定時間における永久歪みを算出した。

$$\text{永久歪み (\%)} = (D - 20) \times 100 / 20$$

内部ヘーズ

0.5mm厚のプレス成形板（プレス温度180℃）を使用し、JIS K7105に準じて測定した。

引張強度

JIS K6301に従い、JIS 2号ダンベルを用い（厚さ2mm）、引っ張り速度200mm/分で実施した。

屈折率

接触液にサリチル酸メチルを用い、以下の条件で得られたプレス成形板についてATAGO社製のAbbe屈折計NAR-1Tにより24℃で測定した。（プレス成形条件 180℃のプレスで5分間余熱、1分間脱気、さらに80kg/cm²の圧力で1分間加圧した後、30℃のプレスにより80kg/cm²の圧力で冷却した。）

熱垂下

130mm×15mm×0.5mmの試験片を支持点間100mmの両持梁治具に水平に固定し、120℃の恒温槽中で2分加熱した。室温まで冷却後、試験片の最も垂れ下がった部分の垂下量を測定し、耐熱性の尺度とした。

【0063】触媒構成成分

成分(a-1)

rac-エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド

成分(a-2)

ジメチルシリレンビス（2-メチルベンゾインデニル）ジルコニウムジクロリド

成分(a-3)

イソプロピリデン（3-tert-ブチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチルインデニル）ジルコニウムジクロリド

成分(b-1)

トリフェニルカルベニウム テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート

成分(b-2)

メチルアルミノキサン

以下に本発明のオレフィン系共重合体エラストマーの第1の態様に関する実施例を示す。

【0064】実施例1

1. 5Lのステンレス製オートクレーブにトルエン500ml、トリエチルアルミニウム1.5mmol、プロピレン2.5モルおよび1-ブテン0.7モルを導入してよく攪拌した。トリエチルアルミニウム（0.5M）トルエン溶液1.5mlと上記(a-1)成分(b-1)成分をトルエン中それぞれ0.0015mmolと0.002mmol予め接触混合した後、この混合液を

前記オートクレーブに圧入し、重合温度を20℃に保ち30分間重合した。その後メタノールをオートクレーブに圧入し重合を停止させ、得られた溶液を大量のメタノール中に投入し目的のオレフィン系共重合体エラストマーを得た。

【0065】実施例2

1. 5Lのステンレス製オートクレーブにトルエン500ml、トリエチルアルミニウム1.5mmolおよびプロピレン5モルを導入してよく攪拌した。トリエチルアルミニウム（0.5M）トルエン溶液1.5mlと上記(a-2)成分(b-1)成分をトルエン中それぞれ0.0015mmolと0.002mmol予め接触混合した後、この混合液を前記オートクレーブに圧入し、エチレンをその分圧が3.0kg/cm²を維持するように連続的に供給しながら20℃で30分間重合した。その後メタノールをオートクレーブに圧入し重合を停止させ、得られた溶液を大量のメタノール中に投入し目的のオレフィン系共重合体エラストマーを得た。

【0066】実施例3

実施例1において(a-1)の代わりに(a-3)を用い、プロピレンおよび1-ブテンの使用量をそれぞれ2.0モルおよび1.2モルとした他は同様に実施した。

【0067】実施例4

1. 5Lのステンレス製オートクレーブにトルエン500ml、トリエチルアルミニウム1.5mmol、プロピレン2.5モルおよび1-ヘキセン0.6モルを導入してよく攪拌した。トリエチルアルミニウム（0.5M）トルエン溶液1.5mlと上記(a-1)成分(b-2)成分をトルエン中それぞれ0.0015mmolと0.002mmol予め接触混合した後、この混合液を前記オートクレーブに圧入し、重合温度を20℃に保ち30分間重合した。その後メタノールをオートクレーブに圧入し重合を停止させ、得られた溶液を大量のメタノール中に投入し目的のオレフィン系共重合体エラストマーを得た。

【0068】実施例5

1. 5Lのステンレス製オートクレーブにトルエン500ml、トリエチルアルミニウム1.5mmol、プロピレン2.5モルおよび1-ブテン0.7モルを導入してよく攪拌した。トリエチルアルミニウム（0.5M）トルエン溶液1.5mlと上記(a-2)成分(b-2)成分をトルエン中それぞれ0.0015mmolと0.002mmol予め接触混合した後、この混合液を前記オートクレーブに圧入し、エチレンをその分圧が1.0kg/cm²を維持するように連続的に供給しながら、20℃で30分間重合した。その後メタノールをオートクレーブに圧入し重合を停止させ、得られた溶液を大量のメタノール中に投入し目的のオレフィン系共重合体エラストマーを得た。

【0069】実施例6

実施例5において(a-2)の代わりに(a-3)を用い、プロピレンと1-ブテンの使用量をそれぞれ2.7モルおよび0.5モルとした以外は同様に実施した。

【0070】実施例7

触媒調製

多孔質ポリプロピレン(平均粒径 $20\mu\text{m}$ 、 $0.05\sim 2.0\mu\text{m}$ の孔径の細孔容積 $2.08\text{cm}^3/\text{g}$) 2.0g と上記成分(a-1) 1.0mmol 、(b-1) 1.5mmol を窒素気流下、トルエン中で1時間接触させた。トルエンを窒素で留去し減圧乾燥することで触媒成分を得た。

オレフィン系共重合体エラストマーの製造

1. 5Lのステンレス製オートクレーブに、トリエチルアルミニウム 1.5mmol 、プロピレン8モルを導入してよく攪拌した。次に上記方法で調製した触媒を前記オートクレーブに圧入し、エチレンをその分圧が $2.5\text{kg}/\text{cm}^2$ を維持するよう連続的に供給しながら 20°C で30分間重合した。その後メタノールをオートクレーブに圧入し重合を停止させ、プロピレンおよびエチレンを除去することで目的のオレフィン系共重合体エラストマーを得た。

【0071】実施例8

触媒調製

実施例7の触媒調製において、(a-1)の代わりに(a-2)を用いた他は同様にして触媒を調製した。

オレフィン系共重合体エラストマーの製造

1. 5Lのステンレス製オートクレーブに、トリエチルアルミニウム 1.5mmol 、プロピレン2.5モルおよび1-ブテン0.5モルを導入してよく攪拌した。次に上記の方法で調製した触媒を前記オートクレーブに圧入し、エチレンをその分圧が $1.0\text{kg}/\text{cm}^2$ を維持するよう連続的に供給し、 20°C で30分間重合した。その後メタノールをオートクレーブに圧入し重合を停止させ、エチレン、プロピレンおよび1-ブテンを除去することで目的のオレフィン系共重合体エラストマーを得た。

【0072】実施例1～8および比較例1～4で得られたオレフィン系共重合体エラストマーの性質を表1に示した。

【0073】比較例1

実施例2においてエチレン分圧を $7.0\text{kg}/\text{cm}^2$ とした他は同様に行った。

【0074】比較例2

実施例2においてエチレン分圧を $0.3\text{kg}/\text{cm}^2$ とした他は同様に行った。

【0075】比較例3

1) 重合触媒

固体チタン触媒成分の調製

温度計、攪拌機を備えた 200ml の三口フラスコを

十分に窒素置換した後、ジエトキシマグネシウム 1.1g (9.47mmol)、トルエン 10ml およびフタル酸ジ-n-ブチル 0.46ml (1.73mmol)を仕込み、 70°C 、2時間攪拌する。その後、室温まで冷却し TiCl_4 50ml を滴下ロートより1時間かけて滴下する。滴下終了後、 110°C まで昇温し、攪拌しながら2時間反応させる。反応終了後、室温まで冷却し 200ml のn-ヘキサンで数回洗浄し、 $50\sim 60^\circ\text{C}$ で20～30分の減圧乾燥を行い固体チタン触媒成分を得た。

重合触媒の調製

上記で調製した固体チタン触媒成分の 10mg に、トリエチルアルミニウム 1.5mmol およびシクロヘキシルメチルジメトキシシラン 0.3mmol を加え触媒を調製した。

2) 重合

内容積1.5Lのオートクレーブにプロピレンを5モル、1-ブテンを2モル導入しよく攪拌した。オートクレーブの内温が 70°C に達した後、上記のように調製した触媒を圧入し40分間重合を行った。その後メタノールをオートクレーブに圧入し重合を停止させてオレフィン系共重合体エラストマーを得た。このエラストマー100重量部に対しジグミルパーオキサイド0.1重量部を配合し、ブラベンダーミキサーにより 230°C 、 60rpm で5分間混練しオレフィン系共重合体エラストマーを得た。

【0076】比較例4

内容積1.5Lのオートクレーブにプロピレンを5.0モル、1-ブテンを3.0モル導入しよく攪拌した。オートクレーブの内温が 50°C に達した後、比較例3において調製した触媒を圧入し、エチレンをその分圧が $0.5\text{kg}/\text{cm}^2$ を維持するよう連続的に供給し、60分間重合を行った。その後メタノールをオートクレーブに圧入し重合を停止させてオレフィン系共重合体エラストマーを得た。

【0077】上記の実施例1～8および比較例1～4で得られたオレフィン系共重合体エラストマーの性質を表1に示した。

【0078】実施例9

実施例2で得られたオレフィン系共重合体エラストマー25重量部とポリプロピレン(プロピレン単重合体 $\text{MFR}=1.3\text{g}/10\text{分}$)75重量部をブラベンダーミキサーにより 210°C 、 40rpm で5分間混練し、目的のオレフィン系共重合体エラストマー組成物を得た。

【0079】実施例10

実施例4で得られたオレフィン系共重合体エラストマー65重量部とポリプロピレン(プロピレン・エチレンランダム共重合体 $\text{MFR}=1.0\text{g}/10\text{分}$ エチレン含量3.1重量%)35重量部をブラベンダーミキサーに

より210℃、40rpmで5分間混練し、目的のオレフィン系共重合体エラストマー組成物を得た。

【0080】実施例11

1. 5Lのステンレス製オートクレーブにトリエチルアルミニウム1.5mmol、プロピレン8モルを導入し攪拌した。次にトリエチルアルミニウム(0.5M)トルエン溶液1.5mlと上記(a-1)成分(b-1)成分をトルエン中それぞれ0.0015mmolと0.002mmol予め接触混合して調製した触媒をエチレンとともに前記オートクレーブに圧入した。さらにエチレンをその分圧が0.5kg/cm²を維持するよう連続的に導入しながら20℃で30分間重合しポリプロピレン成分を製造した。その後、エチレンをその分圧が3kg/cm²を維持するよう連続的に供給しながら20℃でさらに40分間重合し、オレフィン系共重合体エラストマー成分を製造した。その後メタノールをオートクレーブに圧入し重合を停止させ、プロピレンガスをパージすることで目的のオレフィン系共重合体エラストマー組成物を得た。得られた組成物100重量部中におけるオレフィン系共重合体エラストマー成分の含有割合を以下に従って測定したところ63.6重量部であった。従ってポリプロピレン成分の含有量は36.4重量部であった。また該エラストマーおよび該ポリプロピレン中のプロピレン含量は、それぞれ78.3重量%、96.9重量%であった。上記で得られたオレフィン系共重合体エラストマー組成物の約2gを正確に秤量し(これをW(g)とする)、これを窒素気流下で250mlの沸騰o-キシレンに溶解させた。その後この溶液を25℃まで冷却し30分間放置し、生成した沈殿を速やかに濾過した。得られた濾液の20~100ml程度(該組成物100重量部中のオレフィン系エラストマーの含有量が40重量部を越えると予想される場合は20~30ml、20~40重量部と予想される場合は30~50ml、20重量部未満と予想される場合は50~100mlの範囲で採取することが望ましい。)を採取して(これをL(ml)とする)恒量を求めたアルミ容器に入れ、これを窒素気流下で加熱することによりo-キシレンを蒸発させた。蒸発残分の重量を求め(これをm(g)とする)、以下の式より組成物100重量部中のオレフィン系共重合体エラストマーの含有量xを求めた。

$$x(\text{重量部}) = m \times 250 \times 100 / (W \times L)$$

以下、表2に記載した、多段重合により得られたオレフィン系共重合体エラストマー組成物におけるオレフィン系共重合体エラストマー成分およびポリプロピレン系樹脂成分の含有割合は、すべて上記の方法によって求めたものである。

【0081】実施例12

実施例11において成分(a-1)のかわりに(a-2)を用いたほかは同様に実施した。

【0082】実施例13

実施例11において成分(a-1)のかわりに成分(a-3)を用いたほかは同様に実施した。

【0083】実施例14

実施例11において成分(b-1)のかわりに成分(b-2)を用いたほかは同様に実施した。

【0084】実施例15

実施例11において成分(a-1)および成分(b-1)のかわりに、成分(a-2)および成分(b-2)を用いたほかは同様に実施した。

【0085】実施例16

実施例11において成分(a-1)および成分(b-1)のかわりに、成分(a-3)および成分(b-2)を用いたほかは同様に実施した。

【0086】実施例17

触媒調製

多孔質ポリプロピレン(平均粒径20μm、0.5~2.0μmの孔径の細孔容積2.0cm³/g)2.0gと上記成分(a-1)1.0mmol、成分(b-1)1.5mmolを窒素気流下、トルエン中で1時間接触させた。トルエンを窒素で留去し減圧乾燥することで触媒成分を得た。

オレフィン系共重合体エラストマー組成物の製造

1. 5Lのステンレス製オートクレーブにトリエチルアルミニウム1.5mmol、プロピレン8モルを導入し攪拌した。このオートクレーブに上記で調製した触媒をエチレンとともに圧入した。さらにエチレンをその分圧が0.5kg/cm²を維持するよう連続的に導入しながら30℃で30分間重合しポリプロピレン成分を製造した。次にプロピレンおよびエチレンをパージし70℃に昇温した。次にオートクレーブの圧力が8kg/cm²を維持するよう、気体のプロピレンおよびエチレンをそれぞれ2.0mol/h、0.3mol/hの流量で供給しながら90分間重合し、オレフィン系共重合体エラストマー成分を製造した。その後全ての気体をパージし目的のオレフィン系共重合体エラストマー組成物を得た。

【0087】実施例18

触媒調製

多孔質ポリプロピレン(平均粒径20μm、0.05~2.0μmの孔径の細孔容積2.08cm³/g)2.0gと上記成分(a-2)1.0mmol、成分(b-2)1.5mmolを窒素気流下、トルエン中で1時間接触させた。トルエンを窒素で留去し減圧乾燥することで触媒成分を得た。

オレフィン系共重合体エラストマー組成物の製造

1. 5Lのステンレス製オートクレーブにトリエチルアルミニウム1.5mmol、プロピレン5モルおよび1-ブテン1モルを導入し攪拌した。次に上記で調製した触媒を前記オートクレーブに圧入し30℃で30分間重

合しポリプロピレン成分を製造した。その後プロピレンと1-ブテンを除去し、5℃で新たにプロピレンと1-ブテンをそれぞれ2.5モルおよび0.5モル速やかに導入した。次にオートクレーブを30℃に昇温し、エチレンをその分圧が2.5 kg/cm²を維持するよう連続的に供給しながらさらに40分間重合することでオレフィン系共重合体エラストマー成分を製造した。その後メタノールをオートクレーブに圧入し重合を停止させ、プロピレンガスをパージすることで目的のオレフィン系共重合体エラストマー組成物を得た。

【0088】実施例19

触媒調製

多孔質ポリプロピレン（平均粒径20μm、0.05～2.0μmの孔径の細孔容積2.08cm³/g）2.0gと上記成分（a-3）1.0mmol、成分（b-1）1.5mmolを窒素気流下、トルエン中で1時間接触させた。トルエンを窒素で留去し減圧乾燥することで触媒成分を得た。

オレフィン系共重合体エラストマー組成物の製造

1.5Lのステンレス製オートクレーブにトリエチルアルミニウム1.5mmol、プロピレン8モルを導入した。次に上記で調製した触媒をエチレンとともに前記オートクレーブに圧入した。さらにエチレンをその分圧が*

*0.5 kg/cm²を維持するよう連続的に導入しながら30℃で30分間重合しポリプロピレン成分を製造した。その後プロピレンとエチレンを除去し、あらたにプロピレン5モルおよび1-ブテン1モルを導入した。次にエチレンをその分圧が3 kg/cm²を維持するよう連続的に供給しながら30℃でさらに40分間重合し、オレフィン系共重合体エラストマー成分を製造した。その後メタノールをオートクレーブに圧入し重合を停止させ、プロピレンガスをパージすることで目的のオレフィン系共重合体エラストマー組成物を得た。

【0089】比較例5

実施例11においてオレフィン系共重合体エラストマー成分の製造時にエチレン分圧を7.0 kg/cm²とした以外は同様に行った。

【0090】比較例6

比較例4で得られたオレフィン系共重合体エラストマー65重量部とポリプロピレン（プロピレン・エチレンランダム共重合体 MFR=1.0g/10分エチレン含量3.1重量%）35重量部をブラベンダーミキサーにより210℃、40rpmで5分間混練し、オレフィン系共重合体エラストマー組成物を得た。

【0091】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
加粒含有量 Fp	79.0	72.5	67.5	83.2	72.9	82.1	83.1	79.5	55.0	95.0	87.2	70.5
1-ナリ含有量	21.0	—	32.5	—	12.6	5.6	—	10.5	—	—	12.8	12.6
1-ベリ含有量	—	—	—	16.8	—	—	—	—	—	—	—	—
イリ含有量	—	27.5	—	—	14.5	12.3	16.9	10.0	45.0	5.0	—	16.9
永久伸d	45	18	34	17	19	23	17	28	75	82	87	84
内部ヘーズ	12.5	15.8	15.9	19.7	21.5	19.8	24.1	18.9	16.4	28.8	18.3	15.7
T _r	221	216	176	178	156	189	223	186	52	328	256	65
M ₁₀₀	82	41	40	41	32	29	31	37	27	105	120	27
T ₂ /M ₁₀₀ × (Fp/100) ^{1/2}	3.0	6.2	5.4	4.8	5.7	7.2	7.9	5.6	2.6	3.2	2.3	2.9
n ₂	1.499	1.488	1.489	1.486	1.484	1.485	1.486	1.480	1.486	1.506	1.492	1.481
K	1.500	1.491	1.493	1.485	1.487	1.485	1.485	1.481	1.493	1.499	1.489	1.485
M _w /M _n	2.82	2.58	2.69	2.69	2.56	2.36	2.10	2.03	2.34	2.34	3.50	7.12
CSD	—	1.22	—	—	—	—	1.29	—	1.38	1.21	—	—
Aαβ/Aαα	—	<0.1	—	—	—	—	<0.1	—	<0.1	<0.1	—	—

【表2】

【0092】

組	単位	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	比較例5	比較例6
P P	ポリプロピレン系樹脂(P.P.)	75	35	36.4	33.5	38.2	35.7	51.1	78.3	44.6	37.9	34.7	32.1	40.0
	エラストマー系共重合体エラストマー	25	65	63.6	66.5	61.8	64.3	48.9	21.7	55.4	62.1	65.3	67.9	60.0
	M _n /M _w	4.84	4.59	2.31	2.13	2.05	2.43	2.18	2.03	2.15	2.87	2.16	2.16	4.39
	エラストマー含有量	—	3.1	3.1	2.8	2.7	3.3	3.0	—	—	—	3.4	3.1	3.1
オレ フィン	1-ブテン含有量	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6.2	—	—	—
	エラストマー系共重合体 F.P.	79.4	78.5	78.3	80.2	77.9	82.1	73.2	58.9	58.2	81.6	80.2	52.3	87.2
	エラストマー含有量	20.6	21.5	21.7	19.8	22.1	17.9	26.8	31.1	31.8	10.2	—	47.7	—
	1-ブテン含有量	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8.2	19.8	—	12.8
フィン 系エ ラスト マー	永久伸び	21	19	31	28	31	22	36	42	33	27	37	60	87
	内部へース	21.2	12.3	21.5	24.1	26.8	29.8	21.6	18.9	19.8	25.4	15.6	26.4	18.3
	T _a	159.8	205	178	213	176	209	158	103	115	176	169	29	256
	M _w /M _n	32.5	36	31	41	35	36	28	26	23	36	28	15	120
系 エ ラスト マー	T _g /[M ₁₀₀ × (Pp/100) ^{1/2}]	—	5.5	6.4	5.8	5.7	6.4	6.6	4.8	6.1	5.4	6.7	2.7	2.3
	n _D	—	1.488	1.488	1.487	1.485	1.486	1.484	1.479	1.481	1.484	1.499	1.480	1.492
	K	—	1.489	1.489	1.487	1.485	1.486	1.487	1.483	1.485	1.484	1.499	1.488	1.489
	M _w /M _n	—	2.54	2.34	2.13	2.35	2.28	2.07	2.61	2.04	2.37	2.41	2.24	3.50
物 性	CSD	—	1.16	1.28	1.15	1.05	1.35	1.21	0.98	1.18	1.29	—	1.31	—
	Aαβ/Aαα	—	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	—	<0.1	—
	永久伸び	—	49	25	21	18	29	15	34	42	25	26	67	60
	内部へース	—	32.6	21.6	26.8	21.9	19.5	31.8	25.9	23.1	28.3	21.5	18.9	39.8
成 物 性	T _a	—	289	225	231	205	198	243	256	287	225	198	76	154
	融点	—	0	4	3	1	2	4	1	0	1	3	4	8
	MPR	—	0.8	8.2	2.8	2.1	1.8	3.5	4.3	10.6	2.1	2.2	1.6	3.1
	α/10分	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

【0093】このように表1から本発明のオレフィン系共重合体エラストマーは破断強度と100%伸長時における応力が特定の関係を満たし、特定の分子量分布、極限粘度を有しているため、強度に優れ、低い永久伸びを示し、透明性にも優れていることがわかる。また表2より本発明のオレフィン系エラストマーはポリプロピレン系樹脂との組成物とすることで、強度、低い永久伸びおよび良好な透明性を維持したまま、耐熱性に優れたオレ

フィン系エラストマー組成物を与えることがわかる。

【0094】

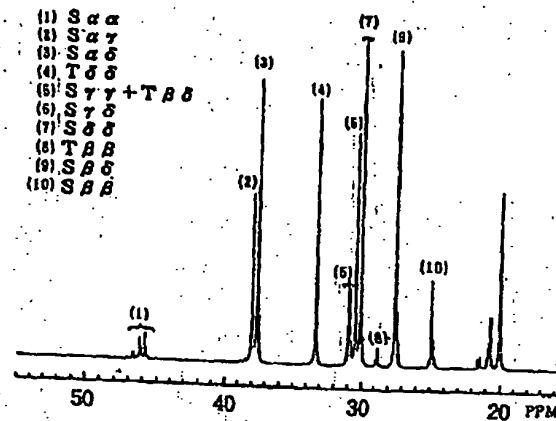
【発明の効果】本発明のオレフィン系共重合体エラストマーは特定の性質を付与されているため、加硫を行わなくとも強度に優れ、低い永久伸びを示し、透明性にも優れている。さらに本発明のオレフィン系共重合体エラストマーはポリプロピレン系樹脂を配合することにより、良好な強度、永久伸び、透明性を維持したまま耐熱性に

優れた組成物を与え、このものは従来の熱可塑性エラストマーと同様な分野で使用できる。

【図面の簡単な説明】

*

【図1】



【図1】オレフィン系共重合体エラストマーの ^{13}C -NMRスペクトル

フロントページの続き

(72)発明者 二木 一三

大分県大分市大字中の洲2番地 昭和電工
株式会社大分研究所内